

WATER ABSORBING RESIN

Patent Number: JP10081714
Publication date: 1998-03-31
Inventor(s): YAMADA MIYUKI; NOMURA KOJI; ATSUJI MINORU
Applicant(s): TOAGOSEI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10081714
Application Number: JP19960252211 19960904
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F220/06 ; C08F2/44 ; C08F220/38 ; C08F220/58 ; C08F222/02 ; C08F228/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin, comprising a specific copolymer, capable of sufficiently absorbing an alkaline aqueous solution and excellent in tackiness of a powder when absorbing moisture and useful for paper diapers, etc.

SOLUTION: This water absorbing resin comprises a copolymer prepared by copolymerizing a carboxylic acid having vinyl group (e.g. acrylic acid) or a sulfonic acid (e.g. vinylsulfonic acid) with a carboxylate or a sulfonate having the vinyl group (e.g. sodium as a salt) at (6-4):(4-6) molar ratio of the carboxylic acid or sulfonic acid to the carboxylate or sulfonate, preferably in the presence of an unpolymerizable salt, especially an alkali metallic salt (e.g. sodium chloride). Furthermore, the inorganic salt is preferably added in an amount of, e.g. about 5-5,000ppm based on the total weight of the vinyl monomer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-81714

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月31日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/06		7824-4 J	C 0 8 F 220/06	
2/44			2/44	A
220/38			220/38	
220/58			220/58	
222/02			222/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-252211	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成8年(1996) 9月4日	(72) 発明者	山田 みゆき 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	野村 幸司 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	阿津地 稔 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、アルカリ性、特に強アルカリ性水溶液の吸収性に優れ、且つ吸湿時の付着性も良好な吸水性樹脂の提供。

【解決手段】 ビニル基を有するカルボン酸またはスルホン酸とビニル基を有するカルボン酸塩またはスルホン酸塩をモル比6～4：4～6の割合で重合して得た重合体を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル基を有するカルボン酸またはスルホン酸とビニル基を有するカルボン酸塩またはスルホン酸塩をモル比6～4：4～6の割合で共重合して得られる重合体からなることを特徴とする吸水性樹脂。

【請求項2】 共重合が非重合性の塩の存在下に行われたものであることを特徴とする請求項1記載の吸水性樹脂。

【請求項3】 非重合性の塩が無機のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項2記載の吸水性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ性、特に強アルカリ性水溶液の吸収性に優れ、且つ吸湿時の付着性も良好な吸水性樹脂に関するものであり、本発明の吸水性樹脂は、従来の紙おむつ、生理用品用の吸水剤や鮮度保持シートなどとして使用できる他、セメント混和剤等の建築分野、トンネル工事などの土木分野、アルカリ土壌等での農業分野、特にアルカリ電池用などで有効に使用されるものである。さらに本発明の吸水性樹脂は、湿度調整剤や結露防止剤など、一般の目に触れる部分の建築材としても、用いられた吸水性樹脂粉末の脱落がないために有効に利用できるものである。したがって、本発明は吸水性樹脂製造技術、より広い概念で化学製品製造技術に属するものであり、さらには吸水性樹脂を利用する前記した各種製品の製造技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自重の数百倍の水を吸収する吸水性樹脂は、主に紙おむつ、生理用ナプキン等衛生材料の吸収剤として用いられてきており、また、近年、蓄熱効果、保肥効果さらには選択的吸収性などが注目され、保冷材や人工雪、農業用の保水剤や工業用脱水剤などに用途を拡大しつつあるものである。これらの吸水性樹脂の原料としては、カルボキシメチルセルロース架橋物、ポリオキシエチレン部分架橋物、澱粉アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、ポリアクリル酸塩部分架橋物などが用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】各種の素材からなる吸水性樹脂のうち、ポリアクリル酸ナトリウムに代表されるポリアクリル酸塩部分架橋物からなる吸水性樹脂は、その吸水性および保水性に優れるものであり、吸水対象の水がpH5～9といった弱酸性領域から弱アルカリ性領域の場合では優れた吸収能力を発揮するものの、pH9以上の中～強アルカリ性領域の水溶液では、その吸収能力は著しく阻害されるか、あるいはほとんど全く吸収できず、使用範囲が限られてきた。また、紙おむつ等で使用される場合、吸水性樹脂をパルプ等にまぶしてシート状の保水材として使用されるが、粉状の吸水性樹脂

は、保水材内で移動、脱落して十分その効果を発揮できないことがあった。本発明者らは上記問題点を解消し、優れた吸水性樹脂を提供すべく鋭意検討を行ったのである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、カルボン酸またはスルホン酸とそれらの塩を酸と塩のモル比で略1/1のものを重合して得られる重合体は、酸と塩の交互共重合体でヘミ結合を有するものとなり、該共重合体からなる吸水性樹脂は、pH9以上のアルカリ性水溶液を十分に吸収させ、また、吸湿時における粉末の粘着性に優れたものになることを見出して本発明を完成させたのである。すなわち、本発明はビニル基を有するカルボン酸またはスルホン酸とビニル基を有するカルボン酸塩またはスルホン酸塩をモル比6～4：4～6の割合で共重合して得られる重合体からなることを特徴とする吸水性樹脂に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるビニル基を有するカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などが挙げられ、ビニル基を有するスルホン酸としてはビニルスルホン酸、アクリルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。このようなビニル単量体の中でもアクリル酸若しくはアクリル酸誘導体を用いることが好ましい。これらのビニル基を有するカルボン酸およびスルホン酸は単独で使用しても、2種類以上を併用しても良い。ビニル基を有するカルボン酸塩またはスルホン酸塩とは、上記カルボン酸またはスルホン酸の塩であり、塩としてはマグネシウム塩やカルシウム塩等のアルカリ土類金属塩も用いられるが、本発明にとり好ましいものはアルカリ金属塩であり、特にナトリウム塩やカリウム塩が好ましい。ビニル基を有するカルボン酸またはスルホン酸とビニル基を有するカルボン酸塩またはスルホン酸塩の併用割合としては、両者がモル比で1/1で共重合されたものが最も優れた特性を発揮するのであるが、本発明の目的を達成するためには、そのモル比を6～4：4～6の割合で共重合させればよく、逆に言うと、後記する非イオン性ビニル単量体等をも含めて、共重合体中の60モル%以上がビニル基を有するカルボン酸またはスルホン酸とビニル基を有するカルボン酸塩またはスルホン酸塩の交互共重合体であることにより、本発明の目的が達成されるのであり、より好ましくはビニル基を有するカルボン酸またはスルホン酸とビニル基を有するカルボン酸塩またはスルホン酸塩を、そのモル比が1：0.9～1.10、特に好ましくは1：0.95～1.05のモル比で共重合させたものである。

【0006】ビニル基を有するカルボン酸またはスルホン酸とビニル基を有するカルボン酸塩またはスルホン酸

塩を共重合させて得られる重合体を優れた吸水性樹脂とするためには、重合体に架橋構造を導入する必要がある。そのための手段としては、重合後の後架橋も採用されるが、簡便で好ましい方法としては、架橋剤を併用して上記ビニル単量体（ビニル基を有し重合性を有する化合物の総称）を重合させる方法が挙げられ、架橋剤としては、1個以上の重合性二重結合を有して共重合可能な化合物が好ましく、具体的な化合物としては、例えばN、N-メチレンビスアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、アリルグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ビスフェノールジアクリレート、イソシアヌル酸ジアクリレート、テトラアリルオキシエタン、ジアリルオキシ酢酸塩などが挙げられる。これらの架橋剤の内、好ましいものはエーテル結合を分子内に有する安定な架橋剤である。エステル結合を有する架橋剤は加水分解し易く、得られる吸水性樹脂の特性を損なう恐れがあるので採用を避けるのが好ましい。これらの架橋剤は単独で使用することも、必要に応じて2種類以上を併用することも可能であり、またカルボキシル基やスルホン基と反応する基を分子内に有する架橋剤を併用することも可能である。上記共重合性架橋剤の量は、優れた吸水性樹脂を得る点で、ビニル単量体の総重量に対して0.005～5%併用するのが好ましく、より好ましくは0.01～2%の併用量である。好ましい架橋剤量は、それぞれの架橋剤種類によって異なるが、0.005%未満では重合して得られた吸水性樹脂の吸水後の強度が不十分で、吸水したゲルが、その形状を維持できずゾル状となり易く、逆に5%を超えると、樹脂の強度は高いが十分な吸水能力を得ることが困難になる。

【0007】上記ビニル基を有するカルボン酸、スルホン酸およびその共重合性架橋剤と共に、必要に応じて非イオン性ビニル単量体を、本発明において前記のビニル単量体に併用することができる。非イオン性ビニル単量体としては例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルピロリドン、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。これら非イオン性ビニル単量体を併用する際の使用量としては、全ビニル単量体の40mol%以下であり、好ましくは20mol%以下である。40mol%を超える非イオン性ビニル単量体を使用すると、前記した様に得られる共重合体中におけるヘミ結合部分が60%以下となり、十分なアルカリ水溶液吸収能力や十分な吸湿粘着性が得られなくなる。

【0008】ヘミ結合とは、例えばアクリル酸ナトリウムとアクリル酸が交互に共重合することによって、 $-COOH$ と $-COONa$ との間に生じる緩やかな電気的結合のことであり、ヘミ結合の形成により、本発明が目的と

する樹脂の強度が強まり、高分子鎖の分解が防がれるているものと思われるものである。そのヘミ結合を重合体内に導入し前記の目的を達成する手段としては、中和度が0.4～0.6となるように調整された前記ビニル基を有するカルボン酸またはスルホン酸を予め調整しておき、重合させる。あるいは、中和度0.4～0.6の前記カルボン酸またはスルホン酸の重合がある程度進行した後に異なる中和度のカルボン酸またはスルホン酸を添加して重合を継続する、という方法が考えられる。

【0009】交互共重合を効率的に促進するためには、重合系に少量の塩を添加することが有用な手段である。重合系に添加する塩としては、無機のアリカリ金属塩が好ましい。具体的な化合物としては例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、燐酸ナトリウムなどが挙げられる。これらの無機塩の添加量としては、ビニル単量体の総重量に対して、5～5,000ppmが好ましく、より好ましくは10～1,000ppmである。5ppm未満であると、ヘミ結合を生じさせる交互共重合性を発現させるための電気的条件を水溶液中に与えるのに十分でなく、また、5,000ppmを超えると、重合し得られた吸水性樹脂の吸水能力に悪影響を与えるばかりか、重合が遅延化し、未重合物が著しく増加する。

【0010】本発明で使用される重合手段としては、水溶液重合法、ゲル重合法、逆相懸濁重合法など、従来実施されている吸水性樹脂製造法としての重合法であればいずれでもよく、重合開始手段も、レドックス開始重合、電子線開始重合、紫外線等の光開始重合、熱開始重合など、さまざまな方法が考えられる。

【0011】

【実施例】以下に実施例により、本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

アクリル酸101重量部、アクリル酸ナトリウム199重量部、テトラアリロキシエタン0.15重量部、塩化ナトリウム0.03重量部および水700重量部を15℃で窒素脱気した後、過硫酸アンモニウム0.15重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム0.015重量部を加えて1時間放置し共重合させゲル状の共重合体を得た。このゲル状物を細断し、130℃の乾燥機内で乾燥した後粉碎して吸水性樹脂を得た。

実施例2

アクリル酸120重量部、アクリル酸ナトリウム154重量部、アクリルアミド26重量部、テトラアリロキシエタン0.15重量部、硝酸ナトリウム0.15重量部および水700重量部を20℃で窒素脱気した後、過硫酸ナトリウム0.3重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム0.015重量部を添加し、以下は実施例1と同様にして吸水性樹脂を得た。

実施例3

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸143重量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム157重量部、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート0.23重量部、塩化カリウム0.06重量部及び水700重量部を15℃で窒素脱気した後、過硫酸アンモニウム0.15重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム0.015重量部を添加し、以下は実施例1と同様にして吸水性樹脂を得た。

実施例4

アクリル酸54重量部、アクリル酸ナトリウム116重量部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸100重量部、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル0.11重量部、塩化ナトリウム0.014重量部および水730重量部を20℃で窒素脱気した後、過硫酸アンモニウム0.14重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム0.014重量部を添加し、以下は実施例1と同様にして吸水性樹脂を得た。

実施例5

アクリル酸124重量部、アクリル酸ナトリウム156重量部、ジアリルオキシ酢酸ナトリウム0.28重量部および水720重量部を15℃で窒素脱気した後、過硫酸アンモニウム0.14重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム0.014重量部を添加し、以下は実施例1と同様にして吸水性樹脂を得た。

実施例6

アクリル酸31重量部、アクリル酸ナトリウム39重量部、ジアリルオキシ酢酸ナトリウム0.07重量部、塩化ナトリウム0.007重量部および水130重量部を15℃で窒素脱気した後、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンを0.002重量部、過硫酸アンモニウムを0.014重量部添加し、紫外線を照射して共重合させゲル状の共重合体を得た。このゲル状物を細断し、130℃の乾燥機内で乾燥した後粉碎して吸水性樹脂を得た。

実施例7

アクリル酸124重量部、アクリル酸ナトリウム156重量部、ジアリルオキシ酢酸ナトリウム0.021重量部、塩化ナトリウム0.028重量部および水720重量部を15℃で窒素脱気した後、過硫酸アンモニウム0.14重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム0.014重量部を添加し、以下は実施例1と同様にして吸水性樹脂を得た。

比較例1

アクリル酸ナトリウム280重量部、ジアリルオキシ酢酸ナトリウム0.28重量部および水720重量部を15℃で窒素脱気した後、過硫酸アンモニウム0.14重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム0.014重量部を添加し、以下は実施例1と同様にして吸水性樹脂を得た。

比較例2

アクリル酸200重量部、N,N-メチレンビスアクリルアミド0.2重量部、および水800重量部を15℃で窒素脱気した後、過硫酸アンモニウム0.1重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム0.01重量部を添加し、以下は実施例1と同様にして吸水性樹脂を得た。

比較例3

アクリル酸56重量部、アクリル酸ナトリウム224重量部、ジアリルオキシ酢酸ナトリウム0.28重量部、塩化ナトリウム0.028重量部および水720重量部を15℃で窒素脱気した後、過硫酸アンモニウム0.14重量部、L-アスコルビン酸ナトリウム0.014重量部を添加し、以下は実施例1と同様にして吸水性樹脂を得た。

【0012】○評価方法

実施例1～7および比較例1～3で得た吸水性樹脂を以下の様に評価した。

アルカリ水溶液の吸水量

200meshのテフロン製布で作った吸水量測定袋を500mlの40%水酸化カリウム中に30分間浸漬した後水酸化カリウム溶液から取り出し、15分間スタンドに吊して余剰水溶液を除去した後、重量(W_0)を測定した。吸水性樹脂1gをこの吸水量測定袋に入れ、同様に水酸化カリウム溶液に浸漬した後余剰水分を除去して重量(W_1)を測定した。

アルカリ水溶液の吸水量= $W_1 - W_0$ (g/g)

吸湿時の粘着性

吸水性樹脂2.00gを20cm×20cmのティッシュ上に均一に撒き、別のティッシュを乗せた後、30℃、RH80%の恒温恒湿器内に30分間静置した。恒温恒湿器から取り出したシートを、15kgのローラーで2度加圧した後、100℃の乾燥機で1分間乾燥した。このシートの2枚のティッシュを垂直に剥がす際の吸水性樹脂の付着性を、以下のように評価した。

- ◎ ティッシュが破れ、剥がれない
- 強く接着しているが、剥がれる
- △ 弱い力で接着しており容易に剥がれる
- × 接着せず、ティッシュが浮いている

ゲル強度

吸水性樹脂1.00gに、0.9%塩化ナトリウム溶液30ccを加え、1時間放置した後のゲルの状態を観察した。ゲル強度は、以下のように評価した。

- ◎ ゲルが固くコリコリした状態
- ゲルはやや柔らかいが、1粒づつ独立した状態を保っている
- △ ゲル表面がヌメヌメして、一部が糸引きをする状態
- × 半ゾル状態

以上の方法で評価した結果を、第1表に示した。

【0013】

【表1】

第1表

吸水性樹脂	7%水溶液の吸水量	粘着性	ゲル強度
実施例 1	46	◎	◎
実施例 2	41	◎	◎
実施例 3	44	◎	○
実施例 4	44	◎	○
実施例 5	30	○	◎
実施例 6	45	◎	◎
実施例 7	64	◎	△
比較例 1	15	×	△
比較例 2	溶解	△	×
比較例 3	20	○	◎

【0014】

【発明の効果】本発明の吸水性樹脂は、アルカリ溶液中でも溶解、収縮することがなく、高い吸水性能を示す。このため、土木分野、農業分野、特にアルカリ電池等でアルカリ性物質中の水分を除去する、アルカリ性の水溶液を固化するなどを目的としての吸水性樹脂の利用を可

能とするものである。また、わずかに吸湿させることによって粘着性が良好になるため、シート化、複合化などした場合の吸水性樹脂粉末の移動、脱落がなく、結露防止剤、吸湿材などの建築材として応用拡大を可能とするものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 08 F 228/02
 //(C 08 F 220/06
 228:02
 216:12)
 (C 08 F 220/06
 220:56
 216:02)

識別記号

庁内整理番号

F I

C 08 F 228/02

技術表示箇所